

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-212448
(43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl. C09D133/14
C08G 59/32
C08G 59/42
C09D 4/00
G02B 5/20
G02F 1/1335

(21)Application number : 09-017950 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 31.01.1997 (72)Inventor : KOTANI MASAHIRO
HARUHARA SEIJI
URUNO MICHIO

(54) RESIN COMPOSITION FOR CURED COATING FILM, COLOR FILTER-PROTECTING FILM USING THE SAME, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition containing a copolymer comprising specific monomer components, a polybasic carboxylic acid (anhydride) and a functional silane coupling agent as essential components, excellent in coatability and storage stability, and capable of being used for producing color filter-protecting films.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of a copolymer, (B) 5-50 pts.wt. of at least one kind of compound selected from the group consisting of polybasic carboxylic acid anhydrides and polybasic carboxylic acids, and (C) 30-100 pts.wt. of a functional silane coupling agent. The component A comprises (i) 10-45wt.% of an N-substituted maleimide, (ii) 55-60wt.% of glycidyl (meth)acrylate ester and (iii) 0-30wt.% of an unsaturated monomer capable of being copolymerized with the components i and ii. Coating films remarkably improved in isopropyl alcohol(IPA) vapor resistance can thereby be produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-212448

(43)公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 9 D 133/14		C 0 9 D 133/14
C 0 8 G 59/32		C 0 8 G 59/32
59/42		59/42
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-17950	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997) 1月31日	(72)発明者	小谷 正弘 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
		(72)発明者	春原 聖司 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
		(72)発明者	宇留野 道生 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子

(57)【要約】

塗布性および保存安定性に優れ、カラーフィルタ保護膜として使用された場合に要求される耐熱性、耐薬品性、密着性、塗布性、透明性、耐傷性等の全ての特性を満足するとともに、耐IPAベーパー性を格段に向上させた新規な硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子を提供する。

【課題】 下記(A)、(B)および(C)を必須成分として含有してなる硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子。

(A): 所定のモノマー成分(a1)、(a2)および(a3)を含む共重合体100重量部

(B): 多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物5~50重量部

(C): 官能性シランカップリング剤30~100重量部

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)および(C)を必須成分として含有してなる硬化塗膜用樹脂組成物。

(A): 下記(a1)、(a2)および(a3)をモノマー成分として含む共重合体100重量部

(a1) N-置換マレイミド(モノマー成分(a1)),
(a2)および(a3)の総量を基準として10~45重量%

(a2) メタクリル酸グリシジルエステルおよび/またはアクリル酸グリシジルエステル(モノマー成分(a1)),
(a2)および(a3)の総量を基準として55~90重量%

(a3) 必要に応じて用いられる(a1)および(a2)と共重合可能な不飽和単量体(モノマー成分(a1)),
(a2)および(a3)の総量を基準として0~30重量%

(B): 多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物5~50重量部、および

(C): 官能性シランカップリング剤30~100重量部

【請求項2】 (A)、(B)および(C)に加えて、下記(D)をさらに含有してなる請求項1記載の硬化塗膜用樹脂組成物。

(D): 下記(d1)、(d2)および(d3)をモノマー成分として含む共重合体(d1) N-置換マレイミド
(d2) アクリル酸および/またはメタクリル酸
(d3) 必要に応じて用いられる(d1)及び(d2)と共重合可能な不飽和単量体

【請求項3】 モノマー成分(a1)または(d1)のN-置換マレイミドが、N-アルキル基置換マレイミド、N-シクロアルキル基置換マレイミド、およびN-アリール基置換マレイミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1または請求項2記載の硬化塗膜用樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項記載の硬化塗膜用樹脂組成物を用いたカラーフィルタ保護膜。

【請求項5】 請求項4記載のカラーフィルタ保護膜を備えたカラーフィルタ。

【請求項6】 請求項5記載のカラーフィルタを備えた液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カラーフィルタを内蔵したカラー液晶表示素子が種々発表されている。このカラー液晶表示素子の作製にあたっては、ガラス等の透明基板上にカ

ラーフィルタを設け、この上にインジウムチンオキシド(ITO)等からなる無機薄膜を蒸着し、ホトリソグラフィ法によって、パターニングして透明電極を形成した後、さらにこの上に液晶を配置する方法が主流になっている。この場合、カラーフィルタには、この上にITOを蒸着して、ホトリソグラフィ法で透明電極を形成するプロセスに耐え得るだけの耐熱性、耐薬品性が備わっていないため、ITOを蒸着する前にカラーフィルタ上に保護膜を形成しておく必要がある。

【0003】 このカラーフィルタ保護膜に要求される特性としては、耐熱性、耐薬品性の他にガラス基板やカラーフィルタとの密着性、コーティング性、透明性、耐傷性等があげられる。このうち、耐熱性は保護膜上にITO等の透明電極を蒸着により形成する際に、保護膜表面が、通常200℃以上に加熱されるため、この条件下で安定であることが必要である。また、耐薬品性としては、液晶材料や通常配向膜ワニスの溶剤に用いられるN-メチルピロリドン(NMP)に侵されないことが必要である。

【0004】 また、従来、洗浄処理に適用されていたフロン洗浄剤に代えて、近年ではイソプロピルアルコール(IPA)が用いられている。すなわちこのIPAを用いた洗浄はカラーフィルタ、保護膜、及びITO等を形成する際にまず水洗浄し、常温条件でIPA溶液による洗浄を行った後、乾燥ムラを防ぐため高温(70~90℃)条件でIPAベーパーによる洗浄処理を行う方法である。

【0005】 ところが、従来の保護膜ではフロン洗浄剤に対しては耐性を有するものの、IPAベーパーに対しては、耐性が低いため、保護膜上に形成されたITO膜をパターニング後にIPAベーパーによる洗浄を行うと、保護膜面が膨潤してITO/保護膜界面が盛り上がり、パネルの表示品質に影響を及ぼしてしまうことが分かった。さらに、このIPAベーパーはカラーフィルタと保護膜との密着性を低下させ、TAB実装工程等の後工程で保護膜が基板から剥離してしまうなどの不都合が生じる。

【0006】 したがってこのような耐熱性、耐薬品性等に優れたコーティング用材料として、特開昭58-196506号公報および特開昭62-119501号公報記載のアクリル系樹脂、特開昭60-216307号公報および特開平4-202418号公報記載のポリグリシジル(メタ)アクリレート系樹脂、並びに特開昭63-131103号公報記載のメラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来提案されている材料では、それぞれ欠点があり、すべての要求特性を満足するバランスのとれた材料は得られていないのが現状である。

【0008】例えば、アクリル系樹脂では耐熱性が不十分であり、ITO等の蒸着時に膜の表面にシワやクラックを生じるという問題点がある。

【0009】メラミン樹脂は、比較的耐熱性は高いものの、ガラス基板やカラーフィルタとの密着性が極端に悪く、基板やフィルタ上でハジキを生じやすい。

【0010】またポリイミド樹脂は、透明性が不十分な上に、ワニスの保存安定性に欠ける点や、カラーフィルタを侵すような溶剤しか使用できないというような問題点がある。

【0011】エポキシ樹脂は、密着性の良いものは耐熱性が不十分であり、耐熱性の高いものは密着性やコーティング性が劣るため要求特性のバランスをとることができない。

【0012】一方、ポリグリシジル(メタ)アクリレート樹脂は、耐熱性、透明性は良好であるものの、高温高湿下における密着性、耐アルカリ性に問題がある。

【0013】そのため、特開平4-202418号公報および特開平4-130128号公報に記載されるように、グリシジル(メタ)アクリレートに疎水性の脂環式構造を側鎖にもつ(メタ)アクリレート、N-置換アミドまたはN-置換イミドの何れかを有する単量体を共重合することにより、密着性を向上させる試みがなされている。

【0014】しかし、上記公報に具体的に開示される材料を用いて形成される塗膜であっても、IPAベーパーに対する耐性が不十分であることが分かった。

【0015】本発明は前記した従来の材料の欠点を解決し、塗布性、保存安定性に優れ、カラーフィルタ保護膜として使用された場合に要求される耐熱性、耐薬品性、密着性、塗布性、透明性、耐傷性等の全ての特性を満足するとともに、耐IPAベーパー性を格段に向上させた新規な硬化塗膜用樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタおよび液晶表示素子を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(A)、(B)および(C)を必須成分として含有してなる硬化塗膜用樹脂組成物に関する。

(A): 下記(a1)、(a2)および(a3)をモノマー成分として含む共重合体100重量部

(a1) N-置換マレイミド(モノマー成分(a1))、
(a2)および(a3)の総量を基準として10~45重量%)

(a2) メタクリル酸グリシジルエステルおよび/またはアクリル酸グリシジルエステル(モノマー成分(a1))、
(a2)および(a3)の総量を基準として55~90重量%)

(a3) 必要に応じて用いられる(a1)および(a2)と共重合可能な不飽和単量体(モノマー成分(a1))、

(a2)および(a3)の総量を基準として0~30重量%)

(B): 多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物5~50重量部、および

(C): 官能性シランカップリング剤30~100重量部

【0017】また、本発明は、前記(A)、(B)および(C)に加えて、下記(D)をさらに含有してなる硬化塗膜用樹脂組成物に関する。

(D): 下記(d1)、(d2)および(d3)をモノマー成分として含む共重合体(d1) N-置換マレイミド
(d2) アクリル酸および/またはメタクリル酸

(d3) 必要に応じて用いられる(d1)及び(d2)と共重合可能な不飽和単量体

【0018】また、本発明は、前記モノマー成分(a1)または(d1)のN-置換マレイミドが、N-アルキル基置換マレイミド、N-シクロアルキル基置換マレイミド、およびN-アリール基置換マレイミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である硬化塗膜用樹脂組成物に関する。

【0019】また、本発明は、いずれかの前記硬化塗膜用樹脂組成物を用いたカラーフィルタ保護膜に関する。

【0020】また、本発明は、前記カラーフィルタ保護膜を備えたカラーフィルタに関する。

【0021】また、本発明は、前記カラーフィルタを備えた液晶表示素子に関する。

【0022】

【発明の実施の形態】

I. 硬化塗膜用樹脂組成物

本発明の硬化塗膜用樹脂組成物は、下記(A)、(B)および(C)成分を必須成分として含有する。

1. 必須成分(A)

本発明における必須成分(A)は、下記(a1)、(a2)および(a3)をモノマー成分とする共重合体である。

(1) モノマー成分(a1)

モノマー成分(a1)は、N-置換マレイミドである。このN-置換マレイミドとしては、公知のものが使用できるが、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド等のN-アルキル基置換マレイミド；N-シクロヘキシルマレイミド等のN-シクロアルキル基置換マレイミド、およびN-フェニルマレイミド等のN-アリール基置換マレイミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが、耐熱性および基材との密着性の観点から好ましい。これらのうちでもN-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドがさらに好ましい。

【0023】(2) モノマー成分(a2)

モノマー成分(a2)は、メタクリル酸グリシジルエステルまたはアクリル酸グリシジルエステルである。これらは単独で用いても、併用してもよい。

【0024】(3)モノマー成分(a3)

(3)モノマー成分(a3)は、必要に応じて用いられる(a1)および(a2)と共重合可能な不飽和単量体である。モノマー成分(a3)としてはモノマー成分(a2)を除く不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物等を挙げることができる。

【0025】モノマー成分(a2)を除く不飽和脂肪酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3(または4)-イルメチル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸メチルシクロヘキシル等の環内に3級炭素を含む炭素数7~20の脂環式アクリル酸エステル、アクリル酸シクロヘキシル等の上記以外のアクリル酸シクロアルキルエステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸芳香族エステル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3(または4)-イルメチル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル等の環内に3級炭素を含む炭素数7~20の脂環式メタクリル酸エステル、メタクリル酸シクロヘキシル等の上記以外のメタクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸芳香族エステル；メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル等がある。

【0026】芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン； α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン；クロロスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の核置換スチレン等がある。

【0027】シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0028】(4)モノマー成分の配合割合

前記したモノマー成分(a1)、(a2)および(a3)の配合割合は、これらの総量を基準として、モノマー成分(a1)を10~45重量%、モノマー成分(a2)を55~90重量%、必要に応じて用いられるモノマー成

分(a3)を0~30重量%の範囲内とされる。

(a1)成分であるN-置換マレイミドが10重量%未満であると、得られるコーティング膜の密着性が不十分となり、また45重量%を超えると耐熱性やコーティング性に不都合を生じる。(a2)成分であるメタクリル酸グリシジルエステルおよび/またはアクリル酸グリシジルエステルが55重量%未満であると、得られるコーティング膜の耐熱性が不十分となり、また90重量%を超えると密着性が低下する。(a3)成分である他の不飽和単量体が30重量%を超えると本発明の効果が不十分となる。

【0029】これらのモノマー成分(a1)、(a2)および(a3)を共重合するにあたっては、ラジカル重合やイオン重合等の公知の方法を使用できる。例えば、重合開始剤の存在下で塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の方法で製造できる。

【0030】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ- α -ブチルペルオキシヘキサヒドロフタレート、 α -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ- α -ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムに代表される水溶性触媒および過酸化物、並びに過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合触媒は(a1)、(a2)および(a3)の総量に対して0.01~10重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0031】また、重合調節剤としてメルカプタン系化合物、チオグリコール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー等を分子量調節のために必要に応じて添加することができる。重合温度は0~200℃の範囲で適宜選択するのが好ましく、特に50~120℃であるのが好ましい。

【0032】溶液重合における溶媒としては、通常のラジカル重合に使用される溶媒が使用できる。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセター、エチレングリコールモノエチルエーテルアセター

ト、エチレングリコールモノブチルエーテルアセター
ト、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセター
ト、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセター
ト、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセター
ト、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセター
ト、プロピレングリコールジアセタート、 γ -ブチロラ
クトン等のエステル系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジ
メチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド
系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤のうち、エステル
系溶剤およびケトン系溶剤が好ましく、単独で、また
は、2種類以上を混合して使用することができる。な
お、硬化塗膜用樹脂組成物として用いる場合は溶剤を含
有しているので、同じ溶剤を用いて溶液重合法によって
重合するのが好ましいが、重合体製造後メタノール再沈
殿法等の方法によりポリマを単離し、他の溶剤に溶解し
て使用に供することも可能である。

【0033】必須成分(A)の分子量は、本発明の
組成物を基体に均一な膜として塗布することができる限
り特に制限はないが、通常5,000~300,000
(ポリスチレン換算重量平均分子量)であり、形成する
硬化塗膜の膜厚、塗布方法等の塗膜形成の目的や条件に
応じて適宜選択することができる。

【0034】2. 必須成分(B)

本発明においては、必須成分(B)として多価カルボン
酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる
少なくとも1種の化合物を使用する。

【0035】上記多価カルボン酸無水物としては、無水
イタコン酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シト
ラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水テトラヒドロ
フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテ
トラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、
無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチル
エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族ジカル
ボン酸無水物；シクロペンタンテトラカルボン酸二無
水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水
物等の脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水フタル
酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベン
ゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジ
フェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等の芳香
族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビス
トリメリット、グリセリントリストリメリット等のエ
ステル基含有酸無水物を挙げることができる。また、多
価カルボン酸としてはイタコン酸、マレイン酸、コハク
酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒド
ロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、シクロペン
タンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；フ
タル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット
酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸
等の芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

【0036】多価カルボン酸無水物および多価カルボン

酸は1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせ
てもよい。耐熱性の点から芳香族多価カルボン酸無水物
および芳香族多価カルボン酸が好ましく、また耐熱性と溶
剤に対する溶解性のバランスの点から無水トリメリット
酸が特に好ましい。

【0037】本発明の組成物において、必須成分(B)
の配合割合は、必須成分(A)の共重合体100重量部
に対して5~50重量部であり、好ましくは5~40重
量部である。配合割合が5重量部未満であると耐熱性が
不十分となり、50重量部を超えると塗布性、耐薬品性
等が低下する。

【0038】3. 必須成分(C)

本発明においては、密着性及び耐IPAペーパー性の向
上のためにC成分として官能性シランカップリング剤を
使用する。官能性シランカップリング剤としては、ビニ
ル基、メタクリロイル基、水酸基、カルボキシル基、ア
ミノ基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換
基を有するシランカップリング剤、具体的にはビニルト
リメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メ
タクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシ
アナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキ
シプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができ
る。特にエポキシ基を有するシランカップリング剤が密
着性、耐薬品性等に優れているため好ましい。これらの
官能性シランカップリング剤は、1種類のみで用いて
も、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】必須成分(C)の配合割合は、必須成分
(A)の共重合体100重量部に対して、30~100
重量部であり、好ましくは30~60重量部である。配
合割合が30重量部未満であると密着性及び耐IPAペー
パー性が不十分となり、100重量部を超えると塗布性
や耐熱性が低下する。

【0040】4. 成分(D)

本発明においては、必要に応じて、下記(d1)、(d
2)および(d3)をモノマー成分として含む共重合体で
ある成分(D)を使用することが、IPAペーパー処理
後の基板との密着性向上の点から好ましい。

(d1) N-置換マレイミド

(d2) アクリル酸および/またはメタクリル酸

(d3) 必要に応じて用いられる(d1)及び(d2)と
共重合可能な不飽和単量体

【0041】モノマー成分(d1)であるN-置換マレイ
ミドとしては、前記(a1)のN-置換マレイミドと
全く同様のものが使用でき、N-シクロヘキシルマレイ
ミドおよびN-フェニルマレイミドが耐熱性及び基材
との密着性の観点から特に好ましい。

【0042】モノマー成分(d2)であるアクリル酸ま
たはメタクリル酸は、併用してもよい。

【0043】モノマー成分(d1)または(d2)と共重
合可能なモノマー成分(d3)である不飽和単量体モノ

マー成分としては、不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物等があり、これらの具体例としては、必須成分(A)の共重合体のモノマー成分(a3)として例示した単量体を挙げることができる。

【0044】前述したモノマー成分(d1)、(d2)および(d3)の配合割合は、これらの総量を基準として、モノマー成分(d1)を20~70重量%、モノマー成分(d2)を5~30重量%およびモノマー成分(d3)を0~50重量%の割合で使用することが好ましい。前述したモノマー成分(d1)の配合割合が20重量%未満であると、得られるコーティング膜の耐熱性が不十分となる傾向があり、70重量%を超えると密着性やコーティング性に不都合を生じる傾向がある。モノマー成分(d2)の配合量が5重量%未満であると、得られる塗膜の耐熱性、耐傷性が不十分となる傾向があり、30重量%を超えるとコーティング性や塗膜の耐薬品性が低下する傾向がある。モノマー成分(d3)の配合量が50重量%を超えると本発明の効果が不十分となりやすい。

【0045】成分(D)である共重合体は、これらのモノマー成分(d1)、(d2)および必要に応じて(d3)を配合し、共重合させることにより製造することができる。この場合における重合法、使用しうる重合用開始剤、重合温度、溶液重合における溶媒については、前記必須成分(A)である共重合体の場合と同様である。

【0046】成分(D)の組成物における配合割合は、必須成分(A)である共重合体100重量部に対して0~100重量部の範囲で使用することが好ましい。成分(D)の配合割合が100重量部を超えると耐熱性、耐薬品性等が低下する傾向がある。

【0047】5. 塗膜の形成

本発明の組成物は、通常、溶剤に溶解して基材に塗布し、加熱硬化させることによって塗膜を形成させることができる。溶剤としては、本発明の組成物を溶解し、かつこれらの成分と反応しないものであれば、特に制限はない。具体的には、本発明の必須成分(A)または成分(D)である共重合体を、溶液重合させる際の溶媒として例示した溶媒が挙げられる。これらの溶媒のうちエステル系溶剤およびケトン系溶剤が好ましく、単独でまたは2種類以上を混合して使用することができる。

【0048】本発明の組成物を溶剤に溶解して、組成物溶液を調製する方法としては特に制限はなく、全成分を同時に溶剤に溶解して組成物溶液を調製してもよく、必要に応じて各成分を適宜2つ以上の溶液としておいて、使用時にこれらの溶液を混合して組成物溶液としてもよい。このようにして組成物溶液を調製する場合の溶剤の使用量は、塗布に供せられる最終的な組成物溶液全量のうち50~95重量%とすることが好ましい。50重量

%未満では固形分濃度が高すぎて塗膜のレベリング性が低下したり、塗膜の透明性が低下したりする場合があります。一方95重量%を超える場合は固形分濃度が低すぎて、塗膜の耐薬品性等が不十分となる場合がある。また、本発明の組成物には必要に応じて、エポキシ型やノボラック型等のエポキシ樹脂、硬化促進剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤等を添加することもできる。

【0049】6. 塗布方法

本発明の組成物溶液を塗布するとしては特に制限はなく、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の他、スクリーン印刷、オフセット印刷等の印刷による塗布方法等により基材に塗布することができる。本発明の組成物の加熱硬化条件は組成物の各成分の具体的種類、配合割合等によって適宜選択されるが、通常、50~300℃で0.1~10時間、好ましくは100~250℃で1~5時間程度である。

【0050】II. カラーフィルタ保護膜

本発明の組成物により形成される硬化塗膜はガラス、金属、プラスチック等の種々の材料に対して優れた密着性を示し、平滑、強靱で耐光性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性、透明性等に優れているため、各種物品のコーティング膜として有用である。特にカラーフィルタ保護膜として、ゼラチン、グリユー、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂等の種々のバインダー樹脂を染料による染色や、顔料分散によって着色して得られる種々のカラーフィルタの表面保護層および平坦化層として有用である。カラーフィルタ保護膜として用いる場合は加熱硬化後の膜厚が0.005~30 μ m、好ましくは0.1~10 μ m程度となるように、適宜、塗布して用いることができる。

【0051】従来のコーティング材料では、カラーフィルタ保護膜としての特性に欠点があり、またカラーフィルタ保護膜に要求される特性である塗布性、耐熱性、耐薬品性等すべての要求特性を満足させるものはなかったが、本発明の組成物は、特定の構造の化合物を組み合わせることにより、これらの要求特性をバランスよく満足させることができる。本発明のカラーフィルタ保護膜を用いて、常法によりカラーフィルタを得ることができ、また、このカラーフィルタを用いて液晶表示素子を得ることができる。

【0052】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

〔製造例1〕 共重合体溶液(A-1)の合成
攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却管、および滴下ロートの備わった1リットルのフラスコに、重合溶剤としてエチルセロソルブアセテート(エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート)260重量部を仕込み、フラスコ内を窒素置換した。単量体としてN-フェ

ニルマレイミド80重量部、メタクリル酸グリシジル120重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1.0重量部をブチルセロソルブアセテート100重量部に溶解し、前述の1リットルのフラスコに窒素気流中90℃で3時間かけて滴下した。さらに90℃で1時間攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部をブチルセロソルブアセテート40重量部に溶解した溶液を添加し、その後120℃に昇温して2時間保った。

【0053】得られた共重合体をHLC分析（GPCモード；カラム：日立化成工業（株）製 ゲルパックA-120+ゲルパックA-140+ゲルパックA-150、溶離液；テトラヒドロフラン、検出器：示差屈折計）したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約45,000であった。

【0054】〔製造例2〕 共重合体樹脂溶液（A-2）の合成

製造例1において、単量体をN-シクロヘキシルマレイミド60重量部、メタクリル酸グリシジル120重量部、メタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカー3-エン-8または9-イル-オキシエチル20重量部に変更した以外は製造例1と全く同様に行ない、得られた共重合体をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約55,000であった。

【0055】〔製造例3〕 共重合体溶液（A-3）の合成

製造例1において、単量体をN-フェニルマレイミド60重量部、メタクリル酸グリシジル140重量部に変更した以外は製造例1と全く同様に行ない、得られた共重合体をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約42,000であった。

【0056】〔製造例4〕 共重合体溶液（A-4）の合成

製造例1において、単量体をN-シクロヘキシルマレイミド40重量部、メタクリル酸グリシジル140重量部、メタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカー3-エン-8または9-イル-オキシエチル20重量部に変更した以外は製造例1と全く同様に行ない、得られた共重合体をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約45,000であった。

【0057】〔参考製造例1〕 共重合体溶液（D-1）の合成

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却管、および滴下ロートの備わった1リットルのフラスコに、重合溶剤としてエチルセロソルブアセテート150重量部を仕込み、フラスコ内を窒素置換した。単量体としてN-フェニルマレイミド100重量部、メタクリル酸40重量部、アクリル酸エチル60重量部、アゾビスイソブチロニトリル3.0重量部をエチルセロソルブアセテート300重量部に溶解し、前述の1リットルのフラスコに窒

素気流中90℃で3時間かけて滴下した。さらに90℃で1時間攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部をエチルセロソルブアセテート16.7重量部に溶解した溶液を添加し、その後120℃に昇温して2時間保った。

【0058】得られた共重合体をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約15,000であった。

【0059】〔参考製造例2〕 共重合体溶液（A-5）の合成

製造例1において、単量体をメタクリル酸グリシジル140重量部、メタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカー3-エン-8または9-イル-オキシエチル60重量部に変更した以外は製造例1と全く同様に行ない、得られた共重合体をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約42,000であった。

【0060】〔参考製造例3〕 共重合体溶液（A-6）の合成

製造例1において、単量体をN-フェニルマレイミド100重量部、メタクリル酸グリシジル100重量部に変更した以外は製造例1と全く同様に行ない、得られた共重合樹脂をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約56,000であった。

【0061】〔実施例1～6〕表1に示す配合（配合の単位は重量部である）で共重合体溶液とその他の配合物にエチルセロソルブアセテートを加えて室温で均一に混合、溶解させ、初期粘度が15～20センチポアズ（25℃）の溶液を作成した。

【0062】この溶液を、孔径0.2μmのメンブランフィルタで濾過した後、スピンコーターを用いてガラス板（ダウコーニング社製 7059材、無アルカリガラス）上に回転数700rpmで回転塗布した。塗布後、ガラス板を200℃のクリーンオープン中にて1時間処理し、塗膜を硬化させた。得られた塗膜の表面は極めて平滑であり、ピンホール等は全く見られなかった。触針式膜厚計（日本真空技術社製；商品名；Dektak3ST）によって測定した膜厚は1.5～2.5μmであった。

【0063】このようにして作製した塗膜について以下の試験を行った。塗膜のガラス板との密着性を調べるためにテープ剥離によるゴバン目試験（JIS-K-5400）を行った。その結果、残存数100/100であり、剥離は全く見られなかった。次に塗膜の400nm～800nmにおける吸収スペクトルを塗布したものと同一ガラス板をリファレンスとして測定したところ、光線透過率は全領域で95%以上であった。

【0064】また、この塗膜をつけたガラス板をプレッシャークッカーテスト（120℃、2気圧、10時間）（以下、PCT処理という）、N-メチルピロリドン中に室温で1時間浸漬（以下、NMP処理という）、5重

量%水酸化ナトリウム水溶液中に室温で1時間浸漬（以下、NaOH処理という）、5重量%塩酸水溶液中に室温で1時間浸漬（以下、HCl処理という）の処理を別々に行い、各処理後で上記のゴバン目試験および光線透過率の測定を行った。これらの結果を塗膜硬化直後の試験結果と比較したところ、いずれの場合も密着性や光線透過率は良好であった。なお、ゴバン目試験結果を表2に、および光線透過率試験結果を表3に示した。

【0065】〔比較例1～4〕実施例1～6と同様にして表1に示す配合で共重合体溶液とその他の配合物にエ

表1 実施例と比較例の配合

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
共重合体溶液A-1	300									
共重合体溶液A-2		300			300					
共重合体溶液A-3			300							
共重合体溶液A-4				300		300				
共重合体溶液A-5							300	300		
共重合体溶液A-6									300	300
共重合体溶液D-1					200	200				
無水トリメリット酸	18	18	21	21	10	10	21	21	12	12
2E4MZ-CN	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SH6040	40	40	40	40	40	40	5	40	5	40

2E4MZ-CN：1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール
（四国化成工業（株）製）

SH6040：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
（東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）

【0067】

【表2】

表2 ゴバン目試験結果（残存数/100）

	硬化直後	PCT	NMP	NaOH	HCl
		処理後	処理後	処理後	処理後
実施例1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
" 2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
" 3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
" 4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
" 5	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
" 6	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
比較例1	100/100	0/100	100/100	100/100	100/100
" 2	100/100	10/100	100/100	100/100	100/100
" 3	100/100	100/100	膜が溶解	100/100	100/100
" 4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

【0068】

【表3】

チルセロソルブアセテートを加えて室温で均一に混合、溶解させ、初期粘度が15～20センチポアズ（25℃）の溶液を作成した。得られた溶液を実施例と同様にしてガラス板上に塗布、加熱硬化させて形成した膜厚1.5～2.5μmの塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表2に、および光線透過率試験結果を表3に示した。

【0066】

【表1】

表3 光線透過率試験結果(400~800nm)

	硬化直後	P C T	N M P	N a O H	H C l
		処理後	処理後	処理後	処理後
実施例 1	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
" 2	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
" 3	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
" 4	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
" 5	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
" 6	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
比較例 1	95%以上	80%	95%以上	80%	95%以上
" 2	95%以上	80%	95%以上	80%	95%以上
" 3	95%以上	80%	—	95%以上	95%以上
" 4	95%以上	80%	95%以上	95%以上	95%以上

【0069】〔実施例7〕実施例1~6で調製した組成物溶液を一般的に知られている方法で作製したカラーフィルタ基材上に塗布した後、加熱硬化して保護膜を形成し、保護膜付きカラーフィルタの特性を調べた。

【0070】カラーフィルタ基材は透明ガラス基板上にゼラチンと重クロム酸カリウム溶液を用いて、常法によりストライプ状の赤、緑、青の3色の染色式カラーフィルタがついた基材を作製した(ストライプ幅100 μ m)。この基材の画素膜厚を触針式膜厚計(日本真空技術社製;商品名;Dektak3ST)によって測定したところ、1.0 μ mであった。

【0071】次に、このカラーフィルタ基材上に前記組成物溶液を700rpmで回転塗布し、180℃で1時間加熱硬化することにより保護膜を形成した。このようにして作製された保護膜付きカラーフィルタ上に、膜厚が3,000Åとなるように基板温度150℃でスパッタリングによりインジウムチンオキシド(ITO)膜を

形成し、200℃のホットプレート上に30分間放置した。この基板を光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルタや保護膜にシワやクラック等は全く認められなかった。

【0072】さらに、ITO膜をホトリソグラフィーによりパターンニングし、PCT処理後ゴバン目試験を行ったが、カラーフィルタと保護膜、ITOと保護膜との密着性は表4に示すように良好であった。

【0073】さらに、このITOのパターンを有するカラーフィルタをイソプロピルアルコール(IPA)のペーパー槽に30分間放置後、光学顕微鏡で詳細に観察したが、ITO面及び保護膜面に異常は見られなかった。

【0074】〔比較例5〕比較例1~4で調製した組成物溶液を用いた以外は実施例7と全く同様にしてカラーフィルタ基材への適性を調べた。結果を表4に示した。

【0075】

【表4】

表4 カラーフィルタ基材適性試験結果

ITO成膜後の ¹⁾ カラーフィルタ、ITO ²⁾		IPA ³⁾ -パー槽に放置 ³⁾
シワ、クラックの発生	との密着性	後の外観変化
〔実施例 7〕		
実施例 1 の組成 ○	○	○
◇ 2 ◇ ○	○	○
◇ 3 ◇ ○	○	○
◇ 4 ◇ ○	○	○
◇ 5 ◇ ○	○	○
◇ 6 ◇ ○	○	○
〔比較例 5〕		
比較例 1 の組成 ○	×	×
◇ 2 ◇ ○	×	○
◇ 3 ◇ ×	○	×
◇ 4 ◇ ×	○	○

1) 異常のないものを○、シワ、クラックが発生したものを×とした。

2) ゴバン目試験により、剥がれのないものを○、部分的に剥がれのあるものを△、完全に剥がれたものを×とした。

3) IPAペーパー槽に放置後、外観変化のないものを○、保護膜やITO面、またはその界面に膨れが発生したものを×とした。

【0076】

【発明の効果】本発明の硬化塗膜用樹脂組成物は、塗布性および保存安定性に優れ、この樹脂組成物を用いて形成される塗膜は平滑性、透明性、密（接）着性、耐湿性、耐薬品性、耐熱性、耐傷性、耐IPAペーパー性等

に極めて優れている。また本発明のカラーフィルタ保護膜は、前記硬化塗膜用樹脂組成物を用いて形成され、前記樹脂組成物から形成される塗膜と同様の優れた特性を有し、これにより優れた特性を備えたカラーフィルタおよび液晶表示素子を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G02F 1/1335

識別記号

505

FI

G02F 1/1335

505